

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年12月29日 (29.12.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/114019 A1

- (51)国際特許分類: G03F 7/004, 7/021, 7/029 (74)代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA,Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/008826 (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22)国際出願日: 2004年6月17日 (17.06.2004) (84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2003-173573 2003年6月18日 (18.06.2003) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): コダックポリクロームグラフィックス株式会社 (KODAK POLYCHROME GRAPHICS JAPAN LTD.) [JP/JP]; 〒104-0061 東京都中央区銀座3-15-10 Tokyo (JP).
- (72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 櫻井 荣男 (SAKURAI,Hideo) [JP/JP]; 〒370-0723 群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックポリクロームグラフィックス株式会社群馬工場内 Gunma (JP). 早川英次 (HAYAKAWA,Eiji) [JP/JP]; 〒370-0723 群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックポリクロームグラフィックス株式会社群馬工場内 Gunma (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND NEGATIVE PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54)発明の名称: ネガ型感光性組成物およびネガ型感光性平版印刷版

(57) Abstract: A negative photosensitive composition that can be hardened by infrared irradiation, exhibiting less probability of polymerization inhibition by oxygen at the time of radical polymerization and has high adherence to metals; and a negative photosensitive lithographic printing plate of high sensitivity and excellent printing durability wherein images can be directly formed by infrared irradiation from a solid laser or semiconductor laser in accordance with digital signals. The negative photosensitive composition comprises an infrared absorber (A), an organoboron compound (B) capable of exerting the function of a polymerization initiator when used in combination with the infrared absorber (A), a compound having polymerizable unsaturated group (C) and a diazo resin (D). The negative photosensitive lithographic printing plate comprises a support and, superimposed thereon, a photosensitive layer containing the above negative photosensitive composition.

(57) 要約: 赤外線によって硬化可能であり、ラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ金属への接着性の高いネガ型感光性組成物、およびデジタル信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照射することにより直接画像を形成でき、感度が高く、耐刷性に優れるネガ型感光性平版印刷版が提供される。上記ネガ型感光性組成物は、(A)赤外線吸収剤と、(B)(A)赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物と、(C)重合性の不飽和基を有する化合物と、(D)ジアゾ樹脂とを含有し、上記ネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、支持体上に設けられた、上記ネガ型感光性組成物を含む感光層とを有する。

WO 2004/114019 A1

明細書

ネガ型感光性組成物およびネガ型感光性平版印刷版

技術分野

本発明は、ネガ型感光性組成物およびオフセット印刷分野で使用されるネガ型感光性平版印刷版に関し、特に、デジタル信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照射することにより直接画像を形成できる、いわゆるコンピューター・トゥ・プレート（C T P）版として用いられるネガ型感光性平版印刷版、およびこのような平版印刷版の感光層に好適に用いられるネガ型感光性組成物に関する。

従来の技術

近年、コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル信号に対応した光照射により直接感光層に画像を書き込む方法が開発されている。この方法を平版印刷版に利用し、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、直接、感光性平版印刷版に画像を形成するコンピュータ・トゥ・プレート（C T P）システムが注目されている。光照射の光源として、近赤外線または赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーを用いるC T Pシステムは、短時間の露光で高解像度の画像が得られること、そのシステムに用いる感光性平版印刷版が明室での取り扱いが可能であること、などの利点を有している。特に、波長760 nm～1200 nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになってきている。

このような固体レーザーまたは半導体レーザーを用いて画像を形成することができるネガ型感光性平版印刷版としては、アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂等）、酸により架橋反応を起こす化合物（レゾール樹脂等の酸架橋剤）、熱により酸を発生する化合物（酸発生剤）、および光熱変換剤（染料、顔料等の赤外線吸収剤）を含むネガ型感光性組成物からなる感光層を有するものが、特開平7-20629号公報（特許文献1）に提案されている。

このネガ型感光性平版印刷版においては、以下のようにしてネガ型の画像が形

成されるとされている。まず、固体レーザーまたは半導体レーザーから感光層に赤外線を照射すると、感光層中の光熱変換剤によって赤外線が熱に変換される。この熱により酸発生剤から酸が発生する。次いで、現像前のプレヒート（加熱）を行うと、酸の触媒作用により酸架橋剤がアルカリ可溶性樹脂と、または酸架橋剤同士が架橋反応を起こすことにより、赤外線に露光された感光層がアルカリ現像液に不溶化する。これにより、画像部が形成される。

しかしながら、このネガ型感光性平版印刷版では、現像前にプレヒートを行う必要があり、プレヒートの必要のないネガ型感光性平版印刷版が望まれていた。

固体レーザーまたは半導体レーザーを用いて画像を形成することができ、かつプレヒートが不要なネガ型感光性平版印刷版としては、赤外線吸収剤、オニウム塩、ラジカル重合性化合物、およびバインダー樹脂を含むネガ型感光性組成物からなる感光層を有するものが、特開2001-125260号公報（特許文献2）に提案されている。

このネガ型感光性平版印刷版においては、オニウム塩がラジカル重合の開始剤として機能する。したがって、赤外線を照射すると、ラジカル重合性化合物のラジカル重合が進行して、感光層が硬化することにより、赤外線に露光された感光層が現像液に不溶化する。これにより、画像部が形成される。

しかしながら、このネガ型感光性平版印刷版は、ラジカル重合時に空気中の酸素によって重合阻害が起こるので、感度が低く、また、形成された画像部の強度が不十分であり耐刷性に劣るという問題があった。また、このネガ型感光性平版印刷版においては、感光層の支持体である金属への接着性が悪く、これを原因とする耐刷性の低下が見られた。

（特許文献1）

特開平7-20629号公報

（特許文献2）

特開2001-125260号公報

発明の開示

よって、本発明の目的は、赤外線によって硬化可能であり、ラジカル重合時に

酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ金属への接着性の高いネガ型感光性組成物、および、デジタル信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照射することにより直接画像を形成でき、感度が高く、耐刷性に優れるネガ型感光性平版印刷版を提供することにある。

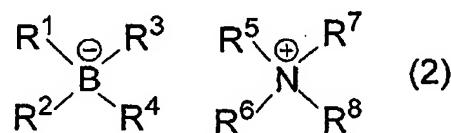
すなわち、本発明のネガ型感光性組成物は、(A) 赤外線吸収剤と、(B) (A) 赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物と、(C) 重合性の不飽和基を有する化合物と、(D) ジアゾ樹脂とを含有することを特徴とするものである。

ここで、前記(A) 赤外線吸収剤は、下記式(1)で表される近赤外線吸収性陽イオン染料であることが望ましい。



(式中、 D^+ は近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素を示し、 A^- はアニオニンを示す。)

また、前記(B) 有機ホウ素化合物は、下記式(2)で表される4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩であることが望ましい。



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは炭素数1～8個のアルキル基である。また、 R^5 , R^6 , R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アルカリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示す。)

また、本発明のネガ型感光性組成物は、さらに、(E) バインダー樹脂を含有することが望ましい。

また、前記(E) バインダー樹脂は、アルカリ可溶性樹脂であることが望まし

い。

また、本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、支持体上に設けられた、本発明のネガ型感光性組成物を含む感光層とを有することを特徴とするものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を具体的に説明する。

< (A) 赤外線吸収剤>

本発明における (A) 赤外線吸収剤とは、最大吸収波長が近赤外線から赤外線領域にある物質、具体的には最大吸収波長が 760 nm～1200 nm の領域にある物質である。このような物質としては、例えば、種々の顔料または染料が挙げられる。

本発明で使用される顔料としては、市販の顔料、および、カラーインデックス便覧「最新顔料便覧日本顔料技術協会編、1977年刊」、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊) 等に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、その他ポリマー結合色素等が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

これらの中でも、特に、近赤外線から赤外線領域の光を効率よく吸収し、しかも経済的に優れた物質として、カーボンブラックが好ましく用いられる。また、このようなカーボンブラックとしては、種々の官能基を有する分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、例えば、「カーボンブラック便覧第3版」(カーボンブラック協会編、1995年)の167ページ、「カーボンブラックの特性と最適配合及び利用技術」(技術情報協会、1997年)の111

ページ等に記載されているものが挙げられ、いずれも本発明に好適に使用される。

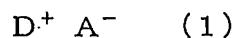
これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いてもよい。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等の反応性物質を顔料表面に結合させる方法などが挙げられる。これらの表面処理方法については、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている。

本発明で使用される顔料の粒径は、0.01～15マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、0.01～5マイクロメートルの範囲にあることがさらに好ましい。

本発明で使用される染料としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編、昭和45年刊）、「色材工学ハンドブック」（色材協会編、朝倉書店、1989年刊）、「工業用色素の技術と市場」（シーエムシー、1983年刊）、「化学便覧応用化学編」（日本化学会編、丸善書店、1986年刊）に記載されているものが挙げられる。より具体的には、アゾ染料、金属鎖塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチル染料、シアニン染料、インジゴ染料、キノリン染料、ニトロ系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、アジン染料、オキサジン染料等の染料が挙げられる。

また、近赤外線または赤外線を効率よく吸収する染料としては、例えば、シアニン染料、メチル染料、ナフトキノン染料、スクワリリウム色素、アリールベンゾ（チオ）ピリジニウム塩、トリメチルチアピリリウム塩、ピリリウム系化合物、ペンタメチルチオピリリウム塩、赤外吸収染料等が挙げられる。

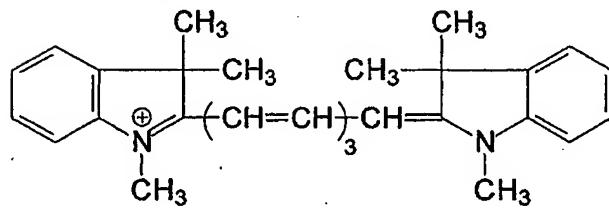
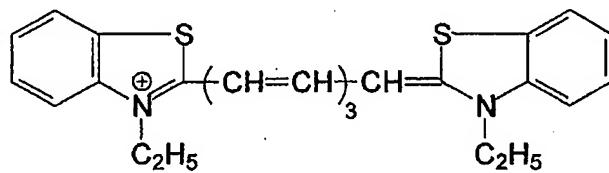
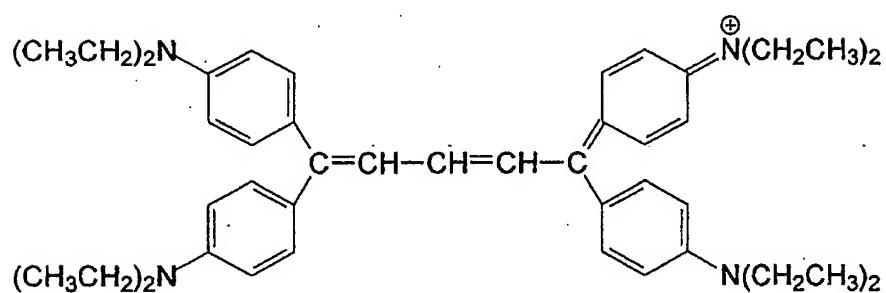
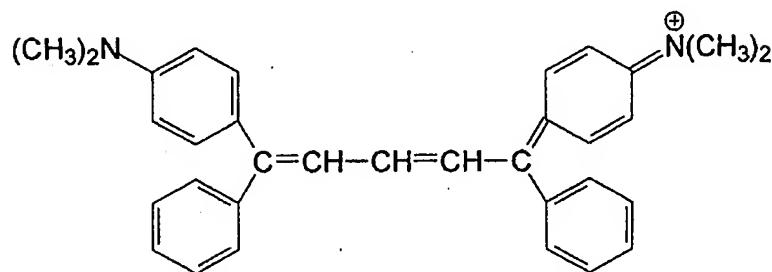
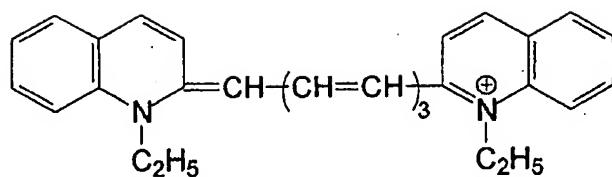
これらの中でも、（A）赤外線吸収剤としては、後述の（B）有機ホウ素化合物に効率よく重合機能を發揮されることから、下記式（1）で表される近赤外線吸収性陽イオン染料が好ましい。

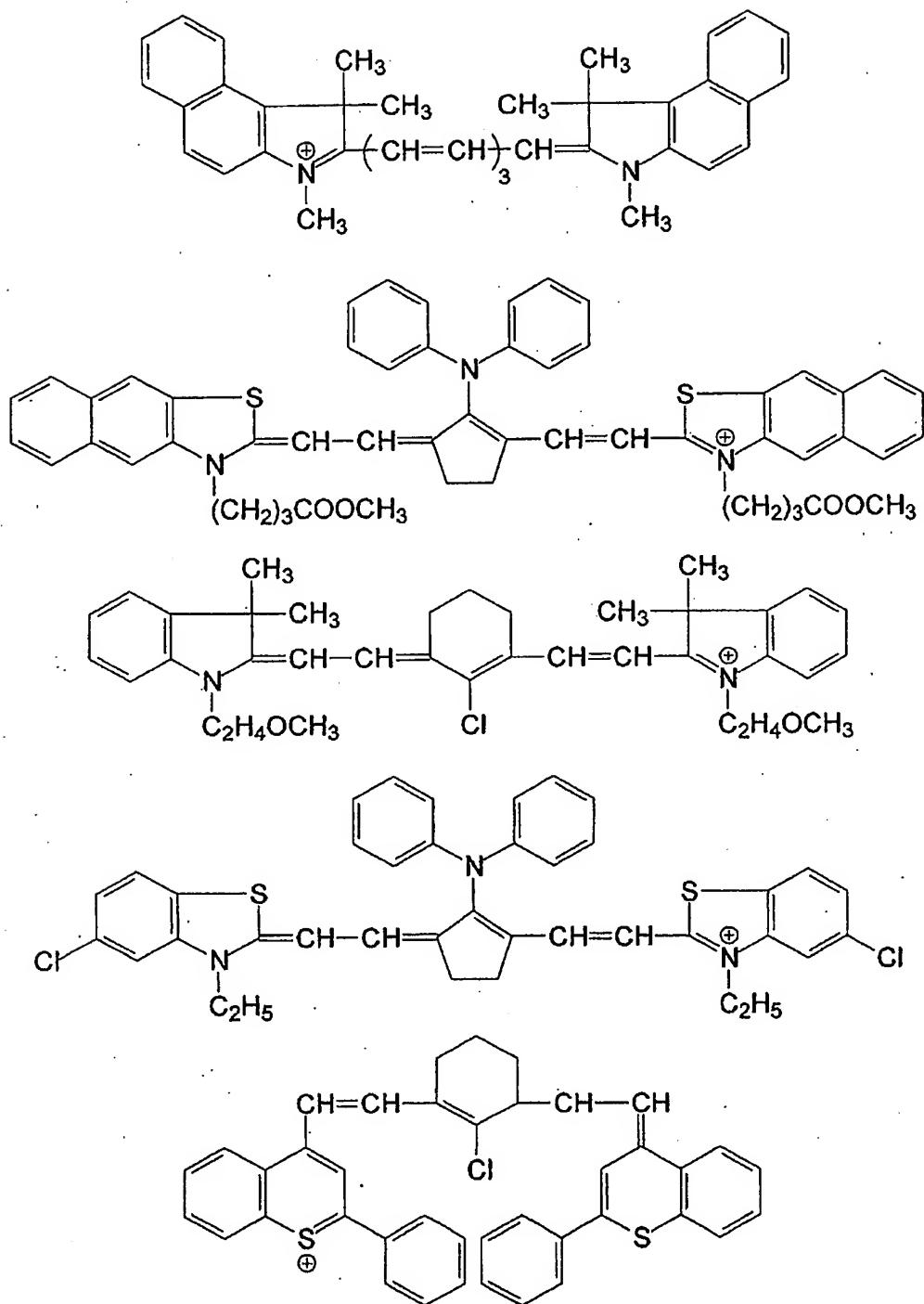


（式中、 D^+ は近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素を示し、 A^- はアニオ

ンを示す。)

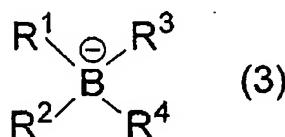
近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素としては、近赤外線領域に吸収を持つシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アミニウム系色素、ジインモニウム系色素等が挙げられる。近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。





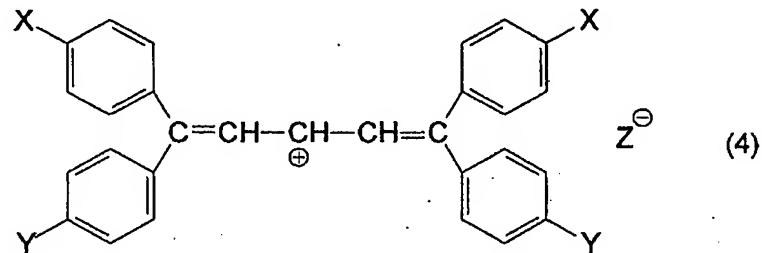
アニオンとしては、ハロゲン陰イオン、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^-

CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、および下記式(3)で表されるホウ素陰イオンなどが挙げられる。ホウ素陰イオンとしては、トリフェニルn-ブチルホウ素陰イオン、トリナフチルn-ブチルホウ素陰イオンが好ましい。

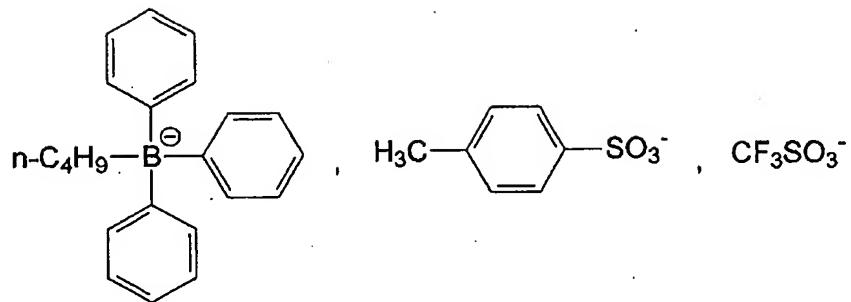


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは炭素数1～8個のアルキル基である。)

中でも、近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素としては、下記式(4)で示されるものが好ましい。これら色素は、最大吸収波長が817～822 nmにあるので、得られる感光性平版印刷版は、既存の近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機に好適であり、また、モル吸光係数が 1×10^5 以上であるので、得られる感光性平版印刷版の感度が良好となる。



(式中、Xは、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ または $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ であり、Yは、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、H、または OCH_3 であり、 Z^- は下記式で表されるアニオンのいずれかである。)



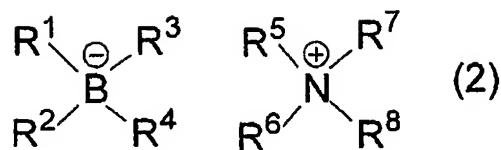
(A) 赤外線吸収剤は、上記の顔料または染料の中から、後述する光源の特定波長を吸収しうる適当な顔料または染料を少なくとも1種を選び、ネガ型感光性組成物に添加することにより使用される。

(A) 赤外線吸収剤として顔料を使用する場合、顔料の含有量は、ネガ型感光性組成物の全固形分に対して、0.5～1.5質量%の範囲が好ましく、1～10質量%の範囲が特に好ましい。顔料の含有量が0.5質量%未満では、赤外線の吸収が不十分であり、顔料の含有量が1.5質量%を超えると、発生する熱量が多すぎる傾向にあるので好ましくない。

(A) 赤外線吸収剤として染料を使用する場合、染料の含有量は、ネガ型感光性組成物の全固形分に対して、0.5～1.5質量%の範囲が好ましく、1～10質量%の範囲が特に好ましい。染料の含有量が0.5質量%未満では、赤外線の吸収が不十分であり、染料の含有量が1.5質量%を超えると、赤外線の吸収が実質的に飽和に達して添加の効果が上がらない傾向にあるので好ましくない。

< (B) 有機ホウ素化合物 >

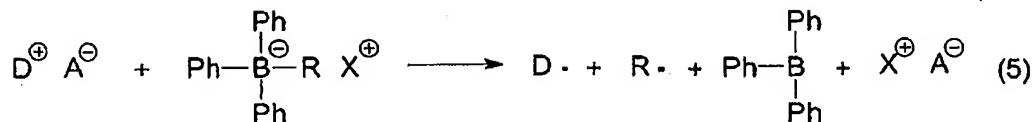
本発明における(B)有機ホウ素化合物とは、前述の(A)赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現するものである。(B)有機ホウ素化合物としては、下記式(2)で表される4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩が好適である。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基である。また、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アルカリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示す。)

これらの中でも、効率よく重合機能を発揮できることから、テトラ n -ブチルアンモニウムトリフェニルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウムトリナフチルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウムトリ($p-t$ -ブチルフェニル)ホウ素、テトラメチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -オクチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -オクチルトリナフチルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリナフチルホウ素、トリメチルハイドロゲンアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、トリエチルハイドロゲンアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラハイドロゲンアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウムテトラ n -ブチルホウ素、テトラエチルアンモニウムテトラ n -ブチルホウ素などが好ましく用いられる。

本発明における (B) 有機ホウ素化合物は、前述の (A) 赤外線吸収剤(例えば、 $\text{D}^+ \text{A}^-$)と併用することで、赤外線の照射によって下記式(5)に示すようにラジカル($\text{R}\cdot$)を発生させ、重合開始剤としての機能を発現することができる(式中、 Ph はフェニル基、 R は炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基、 X^+ はアンモニウムイオンを示す)。



(B) 有機ホウ素化合物の含有量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して、1～15質量%の範囲が好ましく、3～10質量%の範囲が特に好ましい。(B) 有機ホウ素化合物の含有量が1質量%未満では、重合反応が不十分となり、硬化が不足して、感光性平版印刷版の画像部が弱くなり、(B) 有機ホウ素化合物の含有量が15質量%を超えると、重合反応が効率的に起こらない。また必要に応じて、2種以上の(B) 有機ホウ素化合物を併用してもよい。また、(B) 有機ホウ素化合物と、トリアジン類など、ラジカル重合に用いられる公知の重合開始剤とを併用してもよい。

< (C) 重合性の不飽和基を有する化合物>

本発明における(C) 重合性の不飽和基を有する化合物とは、1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーであり、好ましくは常圧における沸点が100°C以上のものである。

このようなモノマーまたはオリゴマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート〔以下、メタクリレートとアクリレートを総称して、(メタ)アクリレートと言う。〕、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、

多価アルコール・アルキシレンオキサイド付加体の（メタ）アクリレート、多価フェノール・アルキレンオキサイド付加体の（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート類、ポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を付加させたエポキシアクリレート類等の多官能（メタ）アクリレート；アリルイソシアヌレート、アリルシアヌレートなどの多官能アリル化合物を挙げることができる。

(C) 重合性の不飽和基を有する化合物の含有量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して5～60質量%の範囲が好ましい。(C) 重合性の不飽和基を有する化合物の含有量が5質量%未満では、硬化が不十分であり、(C) 重合性の不飽和基を有する化合物の含有量が60質量%を超えると、得られる感光性平版印刷版の感光層がべたつく。また必要に応じて、2種以上の(C) 重合性の不飽和基を有する化合物を併用してもよい。

< (D) ジアゾ樹脂>

(D) ジアゾ樹脂としては、ジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂が挙げられる。

特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4, 4'-ビス(メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩または無機酸塩が挙げられる。

ジアゾ樹脂の有機酸としては、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スル

ホン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

さらに、主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物とを反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物とを反応してなるジアゾ樹脂等も使用できる。

これらの(D)ジアゾ樹脂の使用量は、組成物の固形分に対して1～15質量%の範囲が好ましい。(D)ジアゾ樹脂の含有量が1質量%未満では、金属との接着性が不十分であり、(D)ジアゾ樹脂の含有量が15質量%を超えると、未反応のジアゾ樹脂が残存しやすく、感光性平版印刷版の非画像部がインキで汚れやすくなる。また必要に応じて、2種以上の(D)ジアゾ樹脂を併用してもよい。

< (E) バインダー樹脂 >

本発明における(E)バインダー樹脂としては、従来よりネガ型感光性平版印刷版で用いられてきたバインダー樹脂を用いることができる。このようなバインダー樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ヒドロキシアルキル-(メタ)アクリレートおよび-(メタ)アクリロニトリル含有共重合体、芳香族性水酸基を有する共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル-(メタ)アクリレート単位を有する重合体などの共重合体；エポキシ樹脂；ポリアミド樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハログエン化ビニル；ポリ酢酸ビニル；ポリエステル；ホルマール樹脂、ブチラール樹脂等のアセタール樹脂；エスタンの商品名で米国グッドリッヂ社より販売されている可溶性ポリウレタン樹脂；ポリスチレン；スチレン-無水マレイン酸共重合体またはそのハーフエステル；繊維素誘導体；シェラック；ロジンまたはその変性体；側鎖に不飽和基を有する共重合体等を使用することができる。

また、(E)バインダー樹脂としては、アルカリ性水溶液の現像液で現像可能となることから、アルカリ可溶性樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂とは、水不溶でアルカリ性水溶液に可溶のバインダー樹脂をいい、具体的には、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホ

スホン基、活性イミノ基、N-スルホニルアミド基などのアルカリ可溶性基を有する樹脂である。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂等のノボラック樹脂またはレゾール樹脂；ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン等のポリヒドロキシスチレン；N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ハイドロキノンモノメタクリレート、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、N-フェニルスルホニルマレイミド、アクリル酸、メタクリル酸等の酸性基を有するモノマーに由来する単位を1種以上含有するアクリル系樹脂；活性メチレン基、尿素結合等を有するビニル系樹脂；N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレイド基、N-アミノスルホニルアミド基を有するポリウレタン樹脂、活性イミノ基を有するポリウレタン樹脂、カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂等のポリウレタン樹脂；ポリヒドロキシポリアミド等のポリアミド樹脂類；フェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂などが挙げられる。

また、(E) バインダー樹脂としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基などの重合性の不飽和基を側鎖に有するバインダー樹脂が、好適に用いられる。このようなバインダー樹脂は、(C) 重合性の不飽和基を有する化合物と架橋反応を起こし、架橋密度が上がるため、得られる感光性平版印刷版の耐刷性がより向上する。

(E) バインダー樹脂の含有量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して20～70質量%の範囲が好ましい。(E) バインダー樹脂の含有量が20質量%未満では、硬化が不足して、感光性平版印刷版の画像部が弱くなり、(E) バインダー樹脂の含有量が70質量%を超えると、硬化反応の効率が悪い。また、必要に応じて、2種以上の(E) バインダー樹脂を併用してもよい。

<ネガ型感光性組成物>

本発明のネガ型感光性組成物には、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、着色材（染料、顔料）、界面活性剤、可塑剤、安定性向上剤、重合禁止剤を加えることができる。

好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ビクトリアピュアブルーB O H」〔保土谷化学工業（株）製〕、「オイルブルー# 603」〔オリエント化学工業（株）製〕、「V P B - N a p s （ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩）」〔保土谷化学工業（株）製〕、「D 11」〔P C A S 社製〕等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリプチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクロレジル、リン酸トリ（2-クロロエチル）、クエン酸トリプチル等が挙げられる。

さらに、公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、蔥酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等も併用することができる。

重合禁止剤としては、公知のフェノール性化合物、キノン類、N-オキシド化合物、アミン系化合物、スルフィド基含有化合物、ニトロ基含有化合物、遷移金属化合物を挙げることができる。具体的には、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4' -チオビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2, 2' -メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2-メルカプトベンズイミダゾール、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、通常、感光性組

成物の固形分の0～30質量%の範囲が好ましい。

以上説明したようなネガ型感光性組成物にあっては、(A) 赤外線吸収剤と、(B) (A) 赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物とを併用しているので、赤外線によって(C) 重合性の不飽和基を有する化合物の重合が進む。また、(A) 赤外線吸収剤が赤外線を吸収することにより、(D) ジアゾ樹脂の分解、架橋が進む。したがって、このネガ型感光性組成物は、赤外線によって硬化可能である。

また、理由は明らかではないが、(B) 有機ホウ素化合物を重合開始剤として用いることにより、ラジカル重合時に酸素による重合阻害が起こりにくくなる。また、酸素による影響を受けない(D) ジアゾ樹脂の分解、架橋によっても、硬化が進行するので、さらに酸素による重合阻害の影響が小さくなる。また、(D) ジアゾ樹脂によって、支持体等の金属への接着性が大幅に向上する。

このようにラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ金属への接着性の高いネガ型感光性組成物を、ネガ型感光性平版印刷版の感光層として用いることによって、感度が高く、耐刷性に優れるネガ型感光性平版印刷版を得ることが可能となる。

<ネガ型感光性平版印刷版>

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、該支持体上に設けられた、上述のネガ型感光性組成物からなる感光層とを有して概略構成される。

支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネート等の技術により設けた複合材料；その他印刷版の支持体として使用されている材料が挙げられる。これらのうち、特にアルミニウムおよびアルミニウムが被覆された複合支持体の使用が好ましい。

アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。そのような表面処理としては、例え

ば、ブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッティング、化学的エッティング、液体ホーニング、サンドブラスト等の粗面化処理、およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、特に電解エッティングの使用を含む粗面化処理が好ましい。

電解エッティングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられる。これらの中でも、特に、塩酸、硝酸、またはそれらの塩を含む電解液が好ましい。

さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム支持体は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。このようにして得られたアルミニウム支持体は、陽極酸化処理されることが望ましい。特に、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する陽極酸化処理が望ましい。

また、必要に応じて、ケイ酸塩処理（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、フッ化ジルコニウム酸カリウム処理、ホスホモリブデート処理、アルキルチタネット処理、ポリアクリル酸処理、ポリビニルスルホン酸処理、ホスホン酸処理、フィチン酸処理、親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、スルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによる親水化処理、酸性染料による着色処理、シリケート電着等の処理を行うことができる。

また、粗面化処理（砂目立て処理）および陽極酸化処理後、封孔処理が施されたアルミニウム支持体も好ましい。封孔処理は、熱水、および無機塩または有機塩を含む熱水溶液へのアルミニウム支持体の浸漬、または水蒸気浴等によって行われる。

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、ネガ型感光性組成物を有機溶剤に溶解または分散させたものを支持体表面に塗布し、これを乾燥して支持体上に感光層を形成させることによって製造される。

ネガ型感光性組成物を溶解または分散させる有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できる。中でも、沸点40°C～200°C、特に60°C～160°Cの範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。

有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソープロピルアルコール、n-またはイソープチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピル

ケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、アセチルアセトン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の炭化水素類；エチルアセテート、n-またはイソープロピルアセテート、n-またはイソープチルアセテート、エチルプロピルアセテート、ヘキシリアセテート等の酢酸エステル類；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物；イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等の多価アルコールとその誘導体；ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、乳酸メチル、乳酸エチル等の特殊溶剤などが挙げられる。これらは単独あるいは混合して使用される。そして、塗布するネガ型感光性組成物中の固体分の濃度は、2～50質量%とするのが適当である。本発明でいう固体分とは、有機溶剤を除く成分のことである。

ネガ型感光性組成物の塗布方法としては、例えば、ロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイ

ヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられる。ネガ型感光性組成物の塗布量は、 $10\text{ ml/m}^2 \sim 100\text{ ml/m}^2$ の範囲が好適である。

支持体上に塗布されたネガ型感光性組成物の乾燥は、通常、加熱された空気によって行われる。乾燥温度（加熱された空気の温度）は $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に、 $40^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲が好適である。乾燥方法としては、乾燥温度を乾燥中一定に保つ方法だけでなく、乾燥温度を段階的に上昇させる方法も実施し得る。

また、乾燥風は除湿することによって好ましい結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し $0.1\text{ m/s} \sim 30\text{ m/s}$ 、特に $0.5\text{ m/s} \sim 20\text{ m/s}$ の割合で供給するのが好適である。

ネガ型感光性組成物の塗布量は、乾燥質量で通常、約 $0.5 \sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲である。

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、通常、レーザー照射を大気中で行うため、感光層の上に、さらに、保護層を設けることもできる。保護層は、感光層中における重合反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中のレーザー照射を可能とする。したがって、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過性が良好で、感光層との密着性に優れ、かつ、レーザー照射後の現像処理で容易に除去できることが望ましい。

保護層の材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることができ、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが挙げられる。これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。

ポリビニルアルコール（PVA）の具体例としては、71～100%加水分解

され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・保存時に不要な重合反応が生じたり、またレーザー照射時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。すなわち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。2層間の接着性を改良する方法としては、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合する方法が挙げられる。

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、コンピュータ等からのデジタル画像情報を基に、レーザーを使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）版として使用できる。

本発明で用いられるレーザー光源としては、ネガ型感光性平版印刷版を明室で取り扱うことができることから、近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーが最も好ましく用いられる。このような近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する高出力レーザーとしては、760nm～1200nmの近赤外線から赤外線領域に最大強度を有する各種レーザー、例えば、半導体レーザー、

YAGレーザー等が挙げられる。

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、感光層にレーザーを用いて画像を書き込んだ後、これを現像処理して非画像部が湿式法により除去されることによって、画線部が形成された平版印刷版となる。本発明においては、レーザー照射後直ちに現像処理を行ってもよいが、レーザー照射工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。加熱処理条件は、80°C～150°Cの範囲で、10秒～5分間行なうことが好ましい。この加熱処理により、レーザー照射時、画像書き込みに必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

現像処理に使用される現像液としては、アルカリ性水溶液（塩基性の水溶液）などが挙げられる。

現像液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機のアルカリ化合物；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン等の有機のアルカリ化合物が挙げられる。

現像液中のアルカリ剤の含有量は、0.005～10質量%の範囲が好ましく、0.05～5質量%の範囲が特に好ましい。現像液中のアルカリ剤の含有量が0.005質量%より少ない場合、現像が不良となる傾向にあり、また、10質量%より多い場合、現像時に画像部を浸食する等の悪影響を及ぼす傾向にあるので好ましくない。

現像液には有機溶剤を添加することもできる。現像液に添加することができる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベ

ンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビトール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン、などが挙げられる。

現像液に有機溶媒を添加する場合の有機溶媒の添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

さらにまた、上記現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩；アルカリ可溶性ピラゾロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシン等のヒドロキシ芳香族化合物；ポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、n-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-ペントデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の各種界面活性剤や各種消泡剤を添加することができる。

現像液としては、実用上は、市販されているネガ型PS版用またはポジ型PS版用の現像液を用いることができる。具体的には、市販されている濃縮型のネガ型PS版用、あるいはポジ型PS版用の現像液を1～1000倍に希釀したもの、本発明における現像液として使用することができる。

現像液の温度は、15～40℃の範囲が好ましく、浸漬時間は1秒～2分の範囲が好ましい。必要に応じて、現像中に軽く表面を擦ることもできる。

現像を終えた平版印刷版は、水洗および／または水系の不感脂化剤（フィニッシングガム）による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロースの如き水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロドン、ポリアクリル酸の如き水溶性合成高分子、などの水溶液が挙げられる。必要に応じて、これらの水系の不感脂化剤に、酸や界面活性剤等が加えられる。不感脂化剤による処理が施された後、平版印刷版は乾燥され、印刷刷版として印刷に使用される。

得られた平版印刷版の耐刷性の向上を目的として、現像処理後、平版印刷版に

バーニング処理または後露光処理を施すこともできる。

バーニング処理は、まず、(i) 前述の処理方法によって得られた平版印刷版を水洗し、リンス液やガム液を除去したのちスキージし、(ii) 次いで、整面液を版全体にムラなく引き伸ばし、乾燥させ、(iii) オーブンで180°C~300°Cの温度条件下、1分~30分間バーニングを行い、(iv) 版が冷めた後、整面液を水洗により除去し、ガム引きして乾燥する、という工程により実施される。

後露光処理は、現像処理後、平版印刷版の画像部側の面を、全面露光することにより行われる。後露光処理は、前記レーザー照射時の50倍以下の露光エネルギーで全面後露光することが好ましく、前記レーザー照射時の1~30倍の露光エネルギーとすることがより好ましく、2~15倍の露光エネルギーとすることがさらに好ましい。後露光時の露光エネルギーがレーザー照射時の露光エネルギーの50倍を超えると、十分な耐刷性が得られないおそれがある。

後露光の露光エネルギーとしては、レーザー光照射時の露光エネルギーとの前記関係を満足する限り特に限定されるものではないが、処理時間の関係から、10mJ/cm²~10J/cm²の範囲とするのが好ましく、50mJ/cm²~8J/cm²の範囲とするのがさらに好ましい。

後露光の光源としては、特に限定されず、例えば、カーボンアーカー、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、ディープUVランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、エキシマーレーザーランプ等が挙げられる。中でも、水銀灯、メタルハライドランプが好ましく、水銀灯が特に好ましい。

後露光処理は、平版印刷版を停止させて行っても、平版印刷版を連続的に移動させながら行ってもよい。また、画像部の強度等の面から、平版印刷版の表面での光強度を20mW/cm²~1W/cm²の範囲とするのが好ましく、30mW/cm²~500mW/cm²の範囲とするのがさらに好ましい。平版印刷版の表面での光強度を前記範囲とするには、用いる光源の出力を大きくするか、棒状タイプの光源の場合は単位長さ当たりの出力を大きくするか等して、光源の出力(W)を上げて露光する方法、あるいは、平版印刷版の表面を光源に接近させて露光する方法等によることができる。

また、後露光時に、後露光光源からの輻射熱、ホットプレート、ドライヤー、あるいはセラミックヒーター等による加熱によって、平版印刷版の表面の温度を40～300°Cとするのが好ましく、50～200°Cとするのがさらに好ましい。加熱手段としては、光源からの輻射熱が簡便で好ましい。

以上説明したこのようなネガ型感光性平版印刷版にあっては、ラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ金属への接着性の高いネガ型感光性組成物を、感光層として用いているので、感度が高く、耐刷性に優れる。

なお、本発明のネガ型感光性組成物は、平版印刷版以外にも、フォトレジスト、カラーフィルター等の様々な用途に使用することができる。

実施例

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。

(アクリル系樹脂 (E-1) の合成)

コンデンサーおよび攪拌機を備えた500mlの3つロフラスコに、メチルエチルケトン200.00gを加え、その内部をあらかじめ窒素置換した後、液温を65°Cに加熱した。ここに、アリルメタクリレート18.00g (0.142mol)、アクリロニトリル9.00g (0.169mol)、メタクリル酸3.00g (0.034mol)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノントリル) 0.40g をメチルエチルケトン70.00gに溶解したものを2時間かけて滴下した。滴下終了から1時間後に再び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノントリル) 0.20を加え、さらに4時間加熱した。反応液を2リットルの水に攪拌しながら投入し、白いポリマーを析出させた。ポリマーを水で洗浄後、真空乾燥させることによりアクリル樹脂 (E-1) を得た。収量は28.50g、収率は、95質量%であった。

(アクリル系樹脂 (E-2) の合成)

コンデンサーおよび攪拌機を備えた500mlの3つロフラスコに、エチレン

グリコールモノメチルエーテル 150.00 g を加え、その内部をあらかじめ窒素置換した後、液温を 80°C に加熱した。ここに、ヒドロキシエチルメタクリート 40.00 g (0.307 mol)、アクリロニトリル 30.00 g (0.565 mol)、メタクリル酸メチル 10.00 g (0.099 mol) メタクリル酸 10.00 g (0.116 mol)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.40 g をエチレングリコールモノメチルエーテル 60.00 g に溶解したもの 2 時間かけて滴下した。滴下終了から 1 時間後に再び 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.20 を加え、さらに 8 時間加熱した。反応液を 2 リットルの水に攪拌しながら投入し、黄白色のポリマーを析出させた。ポリマーを水で洗浄後、真空乾燥させることによりアクリル樹脂 (E-2) を得た。収量は 85.50 g、収率は、95 質量% であった。

[実施例 1]

表 1 の配合表に示すように、(A) 赤外線吸収剤として、下記式 (A-1) に示す近赤外線吸収性陽イオン染料 (A-1) 0.2 g (2 質量%)、(B) 有機ホウ素化合物として、下記式 (B-1) に示す有機ホウ素化合物 (B-1) 0.6 g (6 質量%)、(C) 重合性の不飽和基を有する化合物として、多官能ウレタンアクリレート (Bomar 製、UR-3447) 3.0 g (30 質量%)、(D) ジアゾ樹脂として、パラジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩 0.9 g (9 質量%)、(E) バインダー樹脂として、アルカリ可溶性樹脂である上記アクリル系樹脂 (E-1) 4.8 g (48 質量%)、界面活性剤として、DC-190 (10%、エチレングリコールモノメチルエーテル溶液、イーストマンコダックカンパニー製) 0.2 g、および着色材として、クリスタルバイオレット 0.3 g を、エチレングリコールモノメチルエーテル 70.0 g およびメチルエチルケトン 20.0 g からなる溶剤に溶かし、ネガ型感光性組成物の塗布液を調製した。

厚さ 0.30 mm のアルミニウム板を水酸化ナトリウム水溶液にて脱脂し、これを 2% 塩酸浴中で、電解研磨処理して中心線平均粗さ (Ra) 0.55 μm の

砂目板を得た。ついで、この砂目板を、20%硫酸浴中、電流密度 $2\text{ A}/\text{dm}^2$ で陽極酸化処理して、 $2.6\text{ g}/\text{m}^2$ の酸化皮膜を形成し、さらに 70°C の珪酸ナトリウム2.5%水溶液中を30秒間通過させた後、水洗乾燥し、アルミニウム支持体を得た。上記のネガ型感光性組成物の塗布液をアルミニウム支持体上にロールコーテーで塗布し、 100°C で40秒間乾燥してネガ型感光性平版印刷版を得た。この時の、乾燥塗膜量は $1.5\text{ g}/\text{m}^2$ であった。

得られた直後の感光性平版印刷版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機（Trendsetter 3244、CREO社製、波長 830 nm 、レーザー出力 10 W 、回転数 185 rpm ）にて画像露光を行った。露光後の感光性平版印刷版を、自動現像機（富士写真フィルム（株）製、PS-900N）および現像液（富士写真フィルム（株）製現像液DN-6 80質量部、水120質量部および花王（株）製界面活性剤ペレックスNBL 200質量部の混合液）を用い、 30°C で20秒、現像処理した。得られた平版印刷版について感度および耐刷性の評価を行った。その結果を表2に示す。

(感度)

現像処理後の平版印刷版の網点について、その再現性を確認し、評価した。表2中、Aは網点の再現性が良好であることを示し、B、C、D、Eの順に網点の再現性が低下していることを示す。

(耐刷性)

感度の評価で使用した平版印刷版をPrint-26（（株）小森製）にセットし、インキとしてGEOS-G（大日本インキ化学工業（株）製）、湿し水としてNA108-W（大日本インキ化学工業（株）製）を用いて印刷を行った。 30000 枚の印刷が終了した時点で、画像部を観察し、画像部の摩耗の具合から評価を行った。表2中、Aは耐刷性に優れていることを示し、B、C、D、Eの順に耐刷性が低下していることを示す。

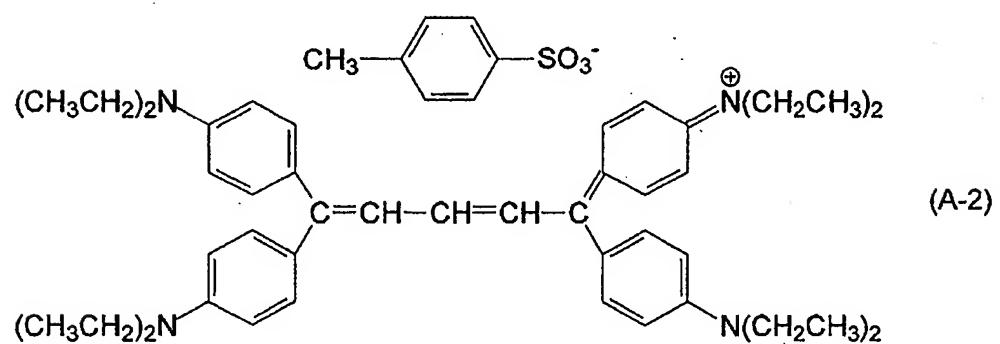
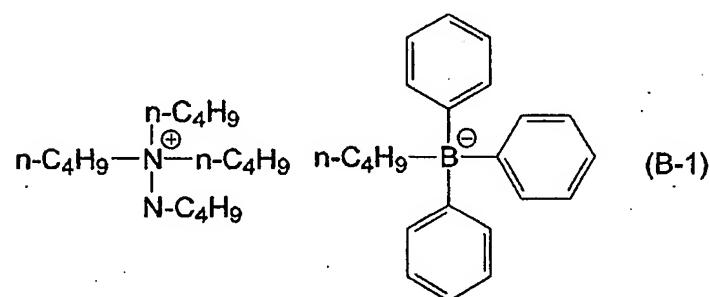
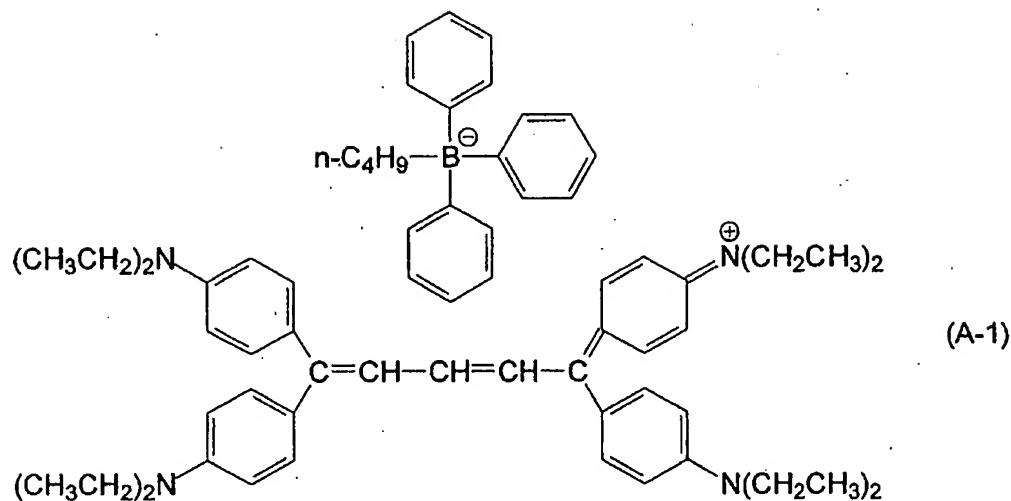
[実施例2、3、比較例1～4]

塗布液の配合を表1のように変更した以外は、実施例1と同様にしてネガ型感光性平版印刷版を作製し、評価を行った。評価結果を表2に示す。ここで、表1

中の有機ホウ素化合物（B-2）は下記式（B-2）に示す構造を有するものであり、近赤外線吸収性陽イオン染料（A-2）は下記式（A-2）に示す構造を有するものである。

表 1

ネガ型感光性組成物の塗布液 単位:g	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
近赤外線吸収性陽イオン染料(A-1)	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
近赤外線吸収性陽イオン染料(A-2)		0.2					
有機ホウ素化合物(B-1)	0.6		0.6	0.6	0.6		0.6
有機ホウ素化合物(B-2)		0.6					
多官能ウレタンアクリレート	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
パラジアゾジフェニルアミンとホルムア ルデヒドとの縮合物の2-ヒドロキシ-4- メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩	0.9	0.9				0.9	0.9
パラジアゾジフェニルアミンとホルムア ルデヒドとの縮合物のp-トルエンスル ホン酸塩			0.9				
パラジアゾジフェニルアミンの2-ヒドロ キシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スル ホン酸塩					0.9		
アクリル系樹脂(E-1)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	
アクリル系樹脂(E-2)							4.8
DC190(10%溶液)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
クリスタルバイオレット	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
エチレングリコールモノメチルエーテル	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
メチルエチルケトン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0



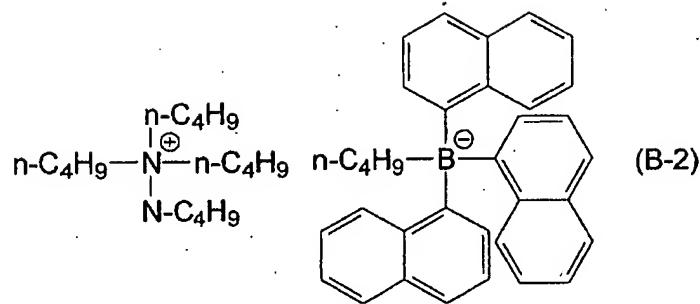


表 2

評価	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
感度	A	B	A	E	E	E	E
耐刷性	A	B	A	E	E	E	E

表2の結果から明らかなように、実施例1～3のネガ型感光性平版印刷版は、感度が高く、耐刷性に優れていた。一方、感光層に(D)ジアゾ樹脂を含まない比較例1および比較例2、感光層に(B)有機ホウ素化合物を含まない比較例3、感光層に(C)重合性の不飽和基を有する化合物を含まない比較例4のネガ型感光性平版印刷版は、感度が低く、耐刷性が劣っていた。

(ポリウレタン樹脂の合成)

コンデンサーおよび攪拌機を備えた500mLの3つロフラスコに、その内部をあらかじめ窒素置換した後、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸21.50g(0.1mol)、ジエチレングリコール5.30g(0.05mol)、グリセロールモノアリルエーテル6.60g(0.05mol)を加え、これらを1,4-ジオキサン125.25gに溶解させた。これに、触媒としてジ-n-ブチルスズジラウレート0.30gを添加した後、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート50.10g(0.2mol)を加え、これらを100°Cにて5時間加熱した。IR測定により残存するイソシアネート基が無くなっていることを確認して反応を終了した。反応溶液を2リットルの水に攪拌しながら投

入り、白いポリマーを析出させた。ポリマーを水で洗浄後、真空乾燥させることにより、カルボキシル基およびアリル基を有するポリウレタン樹脂を得た。収量は 75.00 g、収率は 90 質量%であった。

[実施例 4]

表 3 の配合表に示すように、(A) 赤外線吸収剤として、上記式 (A-1) に示す近赤外線吸収性陽イオン染料 (A-1) 0.2 g (2 質量%)、(B) 有機ホウ素化合物として、上記式 (B-1) に示す有機ホウ素化合物 (B-1) 0.6 g (6 質量%)、(C) 重合性の不飽和基を有する化合物として、多官能ウレタンアクリレート (Bomar 製、UR-3447) 3.0 g (30 質量%)、(D) ジアゾ樹脂として、パラジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩 0.9 g (9 質量%)、(E) バインダー樹脂として、アルカリ可溶性樹脂である上記ポリウレタン樹脂 4.8 g (48 質量%)、界面活性剤として、DC-190 (10%、エチレングリコールモノメチルエーテル溶液、イーストマンコダックカンパニー製) 0.2 g、および着色材として、クリスタルバイオレット 0.3 g を、エチレングリコールモノメチルエーテル 70.0 g およびメチルエチルケトン 20.0 g からなる溶剤に溶かし、ネガ型感光性組成物の塗布液を調製した。

厚さ 0.30 mm のアルミニウム板を水酸化ナトリウム水溶液にて脱脂し、これを 2% 塩酸浴中で、電解研磨処理して中心線平均粗さ (Ra) 0.6 μm の砂目板を得た。ついで、この砂目板を、20% 硫酸浴中、電流密度 2 A/dm² で陽極酸化処理して、2.7 g/m² の酸化皮膜を形成し、さらに 70°C の珪酸ナトリウム 2.5% 水溶液中を 30 秒間通過させた後、水洗乾燥し、アルミニウム支持体を得た。上記のネガ型感光性組成物の塗布液をアルミニウム支持体上にロールコーティングで塗布し、100°C で 1 分間乾燥してネガ型感光性平版印刷版を得た。この時の、乾燥塗膜量は 1.5 g/m² であった。

得られた直後の感光性平版印刷版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機 (Trendsetter 3244、CREO 社製、波長 830 nm、レーザー出力 9 W、回転数 150 rpm) にて画像露光を行った。露光後の感光

性平版印刷版を、自動現像機（富士写真フィルム（株）製、P S - 9 0 0 N）および現像液（富士写真フィルム（株）製現像液D N - 6 8 0 質量部、水1 2 0 質量部および花王（株）製界面活性剤ペレックスN B L 2 0 0 質量部の混合液）を用い、3 0 °Cで2 5 秒、現像処理した。得られた平版印刷版について感度および耐刷性の評価を行った。その結果を表4に示す。

（感度）

現像処理後の平版印刷版の網点について、その再現性を確認し、評価した。表2中、Aは網点の再現性が良好であることを示し、B、C、D、Eの順に網点の再現性が低下していることを示す。

（耐刷性）

感度の評価で使用した平版印刷版をS p r i n t - 2 6（（株）小森製）にセットし、インキとしてG E O S - G（大日本インキ化学工業（株）製）、湿し水としてN A 1 0 8 - W（大日本インキ化学工業（株）製）を用いて印刷を行った。3 0 0 0 0 枚の印刷が終了した時点で、画像部を観察し、画像部の摩耗の具合から評価を行った。表2中、Aは耐刷性に優れていることを示し、B、C、D、Eの順に耐刷性が低下していることを示す。

[実施例5、6]

塗布液の配合を表3のように変更した以外は、実施例4と同様にしてネガ型感光性平版印刷版を作製し、評価を行った。評価結果を表4に示す。ここで、表4中の有機ホウ素化合物（B-2）は上記式（B-2）に示す構造を有するものであり、近赤外線吸収性陽イオン染料（A-2）は上記式（A-2）に示す構造を有するものである。

表 3

ネガ型感光性組成物の塗布液 単位:g	実施例		
	4	5	6
近赤外線吸収性陽イオン染料(A-1)	0.2		0.2
近赤外線吸収性陽イオン染料(A-2)		0.2	
有機ホウ素化合物(B-1)	0.6		0.6
有機ホウ素化合物(B-2)		0.6	
多官能ウレタンアクリレート	3.0	3.0	3.0
パラジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の2-ヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩	0.9	0.9	
パラジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物のヘキサフルオロリン酸塩			0.9
ポリウレタン樹脂	4.8	4.8	4.8
DC190(10%溶液)	0.2	0.2	0.2
クリスタルバイオレット	0.3	0.3	0.3
エチレングリコールモノメチルエーテル	70.0	70.0	70.0
メチルエチルケトン	20.0	20.0	20.0

表 4

評価	実施例		
	4	5	6
感度	A	B	A
耐刷性	A	B	A

表4の結果から明らかなように、実施例4～6のネガ型感光性平版印刷版は、感度が高く、耐刷性に優れていた。

(発明の効果)

以上、説明したように、本発明のネガ型感光性組成物は、(A) 赤外線吸収剤と、(B) (A) 赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物と、(C) 重合性の不飽和基を有する化合物と、(D) ジアゾ樹脂とを含有するものであるので、赤外線によって硬化可能であり、ラジカル重合時に酸素によって重合阻害が起こりにくく、かつ金属への接着性が高い。

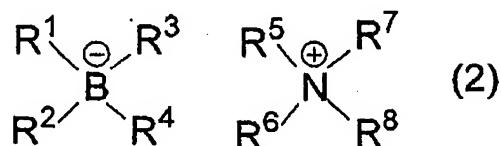
また、本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、支持体上に設けられた、本発明のネガ型感光性組成物を含む感光層とを有するものであるので、デジタル信号に基づいて固体レーザーまたは半導体レーザーから赤外線を照射することにより直接画像を形成でき、感度が高く、耐刷性に優れる。

請求の範囲

1. (A) 赤外線吸収剤と、
 (B) (A) 赤外線吸収剤と併用することで重合開始剤としての機能を発現する有機ホウ素化合物と、
 (C) 重合性の不飽和基を有する化合物と、
 (D) ジアゾ樹脂とを含有することを特徴とするネガ型感光性組成物。
2. 前記 (A) 赤外線吸収剤が、下記式 (1) で表される近赤外線吸収性陽イオン染料であることを特徴とする請求項 1 記載のネガ型感光性組成物。

$$D^+ A^- \quad (1)$$

(式中、 D^+ は近赤外線領域に吸収を持つ陽イオン色素を示し、 A^- はアニオンを示す。)
3. 前記 (B) 有機ホウ素化合物が、下記式 (2) で表される 4 級ホウ素アニオンのアンモニウム塩であることを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型感光性組成物。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基である。また、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アルカリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式基、または飽和もしくは不飽和複素環式基を示す。)

4. さらに、(E) バインダー樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載のネガ型感光性組成物。

5. 前記(E) バインダー樹脂が、アルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする請求項4記載のネガ型感光性組成物。

6. 支持体と、支持体上に設けられた、請求項1ないし5いずれか一項に記載のネガ型感光性組成物を含む感光層とを有することを特徴とするネガ型感光性平版印刷版。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl' G03F7/004, G03F7/021, G03F7/029

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' G03F7/004, G03F7/021, G03F7/029

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-107685 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-287334 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text & US 2002/177074 A1	1-6
A	JP 2001-290271 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 October, 2001 (19.10.01), Full text & US 2001/18164 A1 & DE 10103964 A	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
 21 July, 2004 (21.07.04)

Date of mailing of the international search report
 10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008826

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-228611 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 August, 2001 (24.08.01), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2001-226605 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 August, 2001 (21.08.01), (Family: none)	1-6
A	JP 2000-98603 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 April, 2000 (07.04.00), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 5-194619 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 03 August, 1993 (03.08.93), Full text & EP 438123 A2 & KR 192146 B & DE 69112852 C	1-6
A	JP 5-5988 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), Full text & EP 520364 A1 & US 5385807 A1 & DE 69222234 C	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G03F7/004, G03F7/021, G03F7/029

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G03F7/004, G03F7/021, G03F7/029

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-107685 A (三菱製紙株式会社) 2003. 04. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-287334 A (富士写真フィルム株式会社) 2002. 10. 03; 全文 & US 2002/177074 A1	1-6
A	JP 2001-290271 A (三菱製紙株式会社) 2001. 10. 19, 全文 & US 2001/18164 & DE 10103964 A	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H | 9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2001-228611 A (三菱化学株式会社) 2001. 08. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-226605 A (富士写真フィルム株式会社) 2001. 08. 21 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-98603 A (三菱化学株式会社) 2000. 04. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-194619 A (昭和電工株式会社) 1993. 08. 03, 全文 & EP 438123 A2 & KR 192146 B & DE 69112852 C	1-6
A	JP 5-5988 A (富士写真フィルム株式会社) 1993. 01. 14, 全文 & EP 520364 A1 & US 5385807 A1 & DE 69222234 C	1-6